

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)

PCT

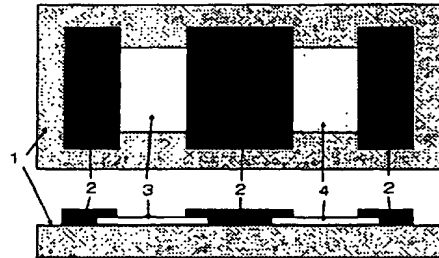
(10) 国際公開番号  
WO 2004/003536 A1

- |                            |                               |  |
|----------------------------|-------------------------------|--|
| (51) 国際特許分類 <sup>7</sup> : | G01N 27/12                    | (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).  |
| (21) 国際出願番号:               | PCT/JP2003/008052             |  |
| (22) 国際出願日:                | 2003 年 6 月 25 日 (25.06.2003)  |  |
| (25) 国際出願の言語:              | 日本語                           | (72) 発明者; および  |
| (26) 国際公開の言語:              | 日本語                           | (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊豆 典哉 (IZU, Noriya) [JP/JP]; 〒463-8560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 申 ウック (SHIN, Woosuck) [KR/JP]; 〒463-8560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 村山 宣光 (MURAYAMA, Norimitsu) |
| (30) 優先権データ:               |                               |  |
| 特願2002-188650              | 2002 年 6 月 27 日 (27.06.2002)  | JP   |
| 特願2002-199022              | 2002 年 7 月 8 日 (08.07.2002)   | JP   |
| 特願 2002-335912             | 2002 年 11 月 20 日 (20.11.2002) | JP   |

[続葉有]

(54) Title: RESISTANCE TYPE OXYGEN SENSOR AND OXYGEN SENSOR DEVICE USING IT AND AIR/FUEL RATIO CONTROL SYSTEM

(54) 発明の名称: 抵抗型酸素センサとそれを使った酸素センサ装置及び空燃比制御システム



- 1...基板  
2...電極  
3...ガス検出部分 (酸化物半導体)  
4...温度補償部分 (酸素イオン伝導体)
- 1...SUBSTRATE  
2...ELECTRODE  
3...GAS DETECTION UNIT (OXIDE SEMICONDUCTOR)  
4...TEMPERATURE COMPENSATION UNIT (OXYGEN ION CONDUCTOR)

(57) Abstract: A resistance type oxygen sensor, an oxygen sensor device using it, and an air/fuel ratio control system. A resistance type oxygen sensor restricted in temperature dependency, characterized in that (1) a gas detection unit consisting of an oxide semiconductor that varies in resistance according to temperature and the oxygen partial pressure of an atmospheric gas is connected in series with a temperature compensation unit consisting of a conductor restricted in the oxygen-partial-pressure dependency of a resistance, (2) the temperature compensation unit is composed of an oxygen ion conductor, and (3) an electrode for electrically contacting the temperature compensation unit faces an atmospheric gas and is porous; an oxygen sensor device; and an air/fuel ratio control system.

(57) 要約: 本発明は、抵抗型酸素センサとそれを使った酸素センサ装置及び空燃比制御システムを提供する。本発明は、温度依存性を抑えた抵抗型酸素センサであって、(1) 温度及び雰囲気ガスの酸素分圧に応じて抵抗値が変化する酸化物半導体からなるガス検出部分と、抵抗値の酸素分圧依

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/003536 A1



[JP/JP]; 〒463-8560 愛知県 名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 須藤 政彦 (SUDO, Masahiko); 〒103-0022 東京都 中央区日本橋室町 1丁目6番1号 真洋ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

存性を抑えた導体からなる温度補償部分とを直列に接続する、(2) 前記温度補償部分を酸素イオン伝導体で構成する、及び(3) 前記温度補償部分と電気的に接触するための電極が雰囲気ガスに面して、かつ多孔質体である、ことを特徴とする抵抗型酸素センサ、酸素センサ装置、及び空燃比制御システムに関する。

## 明細書

抵抗型酸素センサとそれを使った酸素センサ装置及び空燃比制御システム

5

## 技術分野

本発明は、温度依存性を抑えた抵抗型酸素センサに関するものであり、更に詳しくは、雰囲気ガスの酸素分圧に応じて抵抗値が変化する酸化物半導体からなるガス検出部分を有している、温度依存性を抑えた抵抗型酸素センサに関するものである。本発明は、排ガスの浄化率向上や燃費向上のための、自動車用燃焼機関等の空燃比を制御するための空燃比フィードバック制御システム等に好適に使われる、酸素分圧を高精度で測定することを可能とする新しい酸素センサ装置を提供するものとして有用である。

15 また、本発明は、応答速度を著しく改善した抵抗型酸素センサに関するものであり、更に詳しくは、雰囲気ガスの酸素分圧に応じて抵抗率が変化する酸化物半導体からなるガス検出部分を有している酸素センサであって、センサの応答時間を顕著に短縮することを実現化した新規抵抗型酸素センサに関するものである。

20 本発明は、例えば、排ガスの浄化率向上や燃費向上のための、主に自動車等の排ガスの空燃比を制御するための空燃比フィードバック制御システム等に使われる酸素分圧を測定する酸素センサを提供するものとして有用である。

## 25 背景技術

従来の酸化物半導体を使った抵抗型酸素センサでは、ガス検出部分で

ある酸化物半導体の抵抗値が、酸素分圧だけでなく、温度に対しても強い依存性を示すために、センサ出力の温度依存性が極めて大きいという問題点があった。

従来、センサの温度補償部分として必要な、上記抵抗が酸素分圧に依存しないという特性、すなわち、上記抵抗の酸素不感応性を実現する方法として、次の4つが知られている。それらを以下に列挙する。

第1に、その一つは、M. J. E s p e r ら (S A E T e c h n i c a l P a p e r、(1979)、790140) によって報告されているものであり、彼らは、酸素ガスに不感応な温度補償部分として、  
10 高密度な酸化チタニウムを使用した。この場合、上記抵抗は、短期的には、酸素不感応であるが、長期的には、酸素分圧に依存してしまうという問題点がある。

また、第2に、ガス検出部分の一部をガス不透過層で被覆し、このことによって、酸素ガスに不感応である温度補償部分を持つガスセンサ（  
15 ヨーロッパ特許出願第0464243号公開公報、ヨーロッパ特許出願第0464244号公開公報）が報告されている。この場合、ガス検出部分の一部を被覆したガス不透過性の層が、経時劣化や熱衝撃などによりひび割れてしまい、ガスがこの層を透過してしまうという問題点がある。

20 また、第3に、ガス感応性を失うほどに金属原子、例えば、金をドーピングすることにより、不感応部分を得る方法（ドイツ特許第4210397号公報、ドイツ特許第4210398号公報）が報告されているが、この方法の不利な点は、金属原子をドーピングした部分が安定性を持たないことである。

25 更に、第4に、最近の報告では、温度補償部分として、p型とn型の酸化物半導体の混合物が使われており（日本特開平6-222026号

公報)、また、p型とn型の酸化物半導体の薄膜を積層したものが用いられている(日本特表平10-505164号公報)。しかし、これらの温度補償部分は、センサの作動温度において、p型とn型の酸化物半導体が反応し、長期的な安定性が得られないという問題点や、それらの材料の熱膨張係数の違いによりクラックなどが生じるという問題点がある。

また、不感応部分として、p型とn型の酸化物半導体を積層したものを作る場合、整合よく積層させるには、薄膜作製条件を精度よくコントロールする必要があり、また、温度補償部分として、p型とn型の酸化物半導体の混合物を作る場合、両方の酸化物半導体がきれいに分散するように混合を制御する必要があり、そのために、不感応部分の作製プロセスが複雑であるという問題点もある。

更に、これらの文献には、温度補償部分が酸素分圧に依存しないことが示されておらず、あるいは、示されているとしても、酸素分圧の範囲は2桁しか示されていない。これらの従来技術の場合、原理的には温度補償部分の抵抗が酸素分圧に依存しない範囲は小さいものであることが推察される。具体的に述べると、p型では、抵抗 $r$ は酸素分圧 $P$ の $-1/n$ 乗に比例し、n型では、 $r$ は $P$ の $1/n$ 乗に比例する。ここで、 $n$ は4から6である。等価回路を考えた場合、並列回路ならば、図1のように変化し、直列回路では、図2のように変化するはずである。したがって、酸素分圧に依存しない範囲は小さく、酸素分圧がこの範囲からはずれると、センサ出力の酸素分圧依存性が極端に小さくなるという問題点もある。また、これらの文献では、酸素センサの出力が温度に依存しないこと、あるいは温度依存性が小さいことが示されていない。

一方、これまで、自動車用の酸素センサとして、例えば、主として、固体電解質のものが用いられてきた(日本特開昭55-137334号

公報)。このタイプのセンサは、基準極と測定極の酸素分圧の違いを起電力として測定するものであり、必ず基準極が必要であるため、構造が複雑であり、小型化が困難であるという問題点があった。この問題点を克服するために、例えば、基準極を必要としない抵抗型酸素センサが開発されている（日本特開昭62-174644号公報）。この抵抗型酸素センサの測定原理を簡単に説明すると、まず、雰囲気中の酸素分圧が変化したときに、酸化物半導体の酸素空孔濃度が変化する。酸化物半導体の抵抗率あるいは電気伝導度は、酸素空孔濃度と1対1の対応関係があり、酸素空孔濃度の変化に伴い、酸化物半導体の抵抗率が変化する。その抵抗率を測定することにより、雰囲気中の酸素分圧を知ることができる。

抵抗型酸素センサは、酸素分圧が変化したときの出力の応答性に劣るという問題点があった（日本特開平07-63719号公報）。また、抵抗型酸素センサの酸化物半導体として酸化チタニウムが使われてきたが、この材料は耐久性や安定性に劣るという問題点があった。これらの問題点を克服するために、本発明者らは、酸化物半導体として酸化セリウムを用いた抵抗型酸素センサの研究開発を行ってきた。酸化セリウムは腐食ガス中において耐久性があることが知られている（E. B. Varhegyi et al., *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994) 569)。酸化セリウムを用いた抵抗型酸素センサにおいて酸化セリウムの粒径を200nmまで小さくすることにより、応答性が改善された（日本特願2002-240360号）。

しかしながら、このセンサでも応答速度は十分速いとは言えず、更に、応答速度を改善する必要がある。また、このセンサは、酸化物半導体である酸化セリウムの電気伝導度が小さい、すなわち、抵抗率が大きい

いという問題点や、センサの作動温度が低くなるにつれ、電気伝導度（出力）の酸素分圧依存性が小さくなるという問題点もあり、これらを改善する必要もあった。

また、セリウムイオンとジルコニウムイオンの物質量の和に対するジルコニウムイオンの物質量の割合（以下、ジルコニウムイオン濃度と記載する）が80mol%以上であるセリウムイオンとジルコニウムイオンを含む酸化物を使った酸素センサが報告されている（Guo-Long Tanら、Thin Solid Films 330（1998）59-61）。しかし、このセンサは、その検出原理としては基準極と測定極の酸素分圧の違いを起電力として測定する酸素濃淡電池を使ったものであり、抵抗型酸素センサではない。

#### 発明の開示

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、上記従来技術とは異なる手法により、温度補償部分の抵抗の酸素不感応性を実現すること、及び、温度補償部分の作製プロセスが簡単であり、それが熱衝撃などに強く、耐久性があり、広い酸素分圧範囲で酸素に対して不感応であるようにすることを課題として鋭意研究を重ねた結果、酸素イオン伝導体の抵抗値は、酸素分圧依存性が極めて小さいという性質を利用し、温度補償部分を酸素イオン伝導体で構成し、温度補償部分と電氣的に接触するための電極が雰囲気ガスに面していて、かつ多孔質体であるようにすることにより所期の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第1の態様は、温度及び雰囲気ガスの酸素分圧に応じて抵抗値が変化する酸化物半導体からなるガス検出部分を有し、かつ、抵抗は、温度に依存するが、酸素分圧には依存しない温度補償部分

が、前記ガス検出部分に直列に接続されたことを特徴とする抵抗型酸素センサを提供することを目的とするものである。また、本発明は、主に、自動車排ガスの酸素ガス分圧を測定するために使用される抵抗型酸素センサにおいて、従来技術とは異なる原理に基づく温度補償部分を備え、

5 温度補償部分と電氣的に接触するための電極が雰囲気ガスに面して、かつ多孔質体である抵抗型酸素センサを提供することを目的とするものである。更に、本発明は、作製プロセスが簡単であり、熱衝撃などに強く、耐久性があり、広い酸素分圧範囲で酸素センサとして使用可能であり、しかも、出力の温度依存性が小さい抵抗型酸素センサを提供す

10 ることを目的とするものである。

また、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、上記従来技術における諸問題を解決し、主に、センサの応答速度を大きく改善すること为目标として鋭意研究を進める過程で、酸素ガス検出部分が酸化物半導体からなる抵抗型酸素センサにおいて、酸化物半導体としてセリウムイオンと

15 特定濃度のジルコニウムイオンを含む酸化物を使用することにより所期の目的を達成し得ることを見出し、更に研究を重ねて、本発明を完成するに至った。

本発明の第2の態様は、酸素ガス検出部分が酸化セリウムだけからなる抵抗型酸素センサよりも、酸素分圧変化に対する出力の応答時間が短

20 い、セリウムイオンが主成分である酸化物を使った酸素ガス検出部分を有する抵抗型酸素センサを提供することを目的とするものである。更に、本発明は、燃焼機関の燃焼効率最適化のための空燃比フィードバック制御システムに使われる酸素センサ装置を提供することを目的とするものである。

25

次に、本発明の第1の態様について更に詳細に説明する。



本発明は、抵抗が、酸素分圧と温度に依存するガス検出部分と、温度のみに依存する温度補償部分が、例えば、図 3 に示したように、基板に配置された抵抗型酸素センサ、に係るものである。ただし、基板へのガス検出部分と温度補償部分の配置は、図 3 のものに限定されず、例えば、

5 1) 基板の表にガス検出部分、裏に温度補償部分を配置する、2) 上記 1) の逆に配置する、などが可能である。ガス検出部分と温度補償部分の形態は、例えば、薄膜又は厚膜が好ましい。また、ガス検出部分と温度補償部分の抵抗値は、できるだけ近い方が望ましい。膜の大きさを変えることにより、それぞれの膜の抵抗値を制御することができる。また、電極は、図 3 に示した構造に限定されず、例えば、交差指型構造なども可能である。図 3 では、ガス検出部分と接触する電極は、ガス検出部分の上に位置するが、基板とガス検出部分との間に位置することも可能である。温度補償部分と電極の位置関係は、基板、厚膜、多孔質な電極であることが好ましい。というのも、 $O^{2-} = 1/2 O_2 + 2 e^-$  の反

10 応は、電極・厚膜・ガスの三相界面で生じるので、この反応が生じないと、イオン伝導体の抵抗が増大するためである。ただし、基板、電極、厚膜の順番であっても、厚膜が多孔質体であれば三相界面が存在するため可能である。

基板の材料としては、絶縁体である酸化アルミナ、酸化マグネシウム、石英などが例示されるが、これらに制限されるものではない。ガス検出部分としては、酸化セリウム、酸化チタン、酸化ガリウムなどに代表される酸化物半導体が用いられる。温度補償部分としては、ガス検出部の温度依存性に近い酸素イオン伝導体、例えば、イットリア安定化ジルコニア、ガリウムドープセリアなどが用いられる。酸化セリウムは、酸

20 化物半導体であるが、酸化セリウムは、添加する金属イオンの種類によっては酸素イオン伝導体になることが可能である。具体的には、2、3

価の金属イオンを添加すれば酸素イオン伝導体となる。

また、酸化物半導体あるいは酸素イオン伝導体の主成分を酸化セリウムとした場合、その温度依存性は、添加するイオンの種類を変えたり、添加量を変えたりすることにより、適宜変えることが可能である。したがって、好適には、本発明のガス検出部分と温度補償部分として、酸化セリウムを主成分とした酸化物を用いることが可能であり、添加イオンの種類や量を変えれば、温度依存性を制御でき、温度依存性が極めて小さい抵抗型酸素センサを作製することができる。電極としては、Pt、Pdなどの貴金属、及び導電性酸化物などが例示されるが、これらに限定されない。温度補償部分である酸素イオン伝導体と接触する電極の形態は多孔質体でなければならない。緻密体であると、 $O^{2-} = 1/2 O_2 + 2 e^-$  の反応が進行せず、温度補償部分であるイオン伝導体の抵抗が温度一定であっても必ず変動してしまう。つまり、長期安定性がなくなってしまう。このため、電極は必ず多孔質体でなければならない。ガス検出部分と接触する電極は多孔質体でなくてもよいが、温度補償部分と接触する電極を同時に作製するには、温度補償部分と接触する電極と同じ多孔質体であるほうが好ましい。なぜなら、温度補償部分と接触する電極とガス検出部分と接触するそれとの材質を異なるようにするには、それを実現するために製造工程が一工程増えるため、製造コストが増加してしまうからである。したがって、温度補償部分とガス検出部分とに接触する電極は、多孔質体であることが好ましい。

次に、センサの作製方法を説明すると、まず、初めに、ガス検出部分と温度補償部分の作製方法であるが、薄膜の場合、作製方法としては、スパッタ法、MOCVD法、ゾルゲル法などが例示されるが、これらに限定されるものではない。これらの方法により、基板上に薄膜を作製する。成膜後、空气中1000～1200℃で焼成する。厚膜の場合、作

製方法としては、まず、酸化物半導体粉末を作製する。この作製方法として、噴霧熱分解法、スプレードライ法、沈殿法などの製法が例示されるが、これらに限定されるものではない。次に、酸化物半導体粉末とビヒクル、スキージオイル等の有機溶媒を混合し、ペーストを作製し、このペーストを基板上に印刷する。印刷方法としては、好適には、スクリーン印刷法が用いられるが、これに限定されない。

次に、これを空气中 400～600℃で加熱して、有機溶媒を除去し、次いで、空气中 1000～1200℃で焼成する。

次に、電極を作製する。その方法として、Pt、Pdなどの貴金属ペーストをスクリーン印刷法により塗布する方法、Pt、Pdをスパッタ法により作製する方法などが例示されるが、これらに限定されない。ただし、多孔質な電極を得るには、スパッタ法より、スクリーン印刷法のほうが、容易に多孔質電極を得ることができるため、スクリーン印刷法のほうがより好ましい。電極を基板とガス検出部分や温度補償部分との間に位置させる場合、基板上に電極を作製し、その上にガス検出部分と温度補償部分をそれぞれ作製する。

ヒータ付の抵抗型酸素センサの場合、例えば、基板にセラミックヒータ、シリコンマイクロヒータなどを取り付ける。ただし、ヒータの取り付け位置、ヒータの形状、ヒータの特性については、特に限定するものではない。なぜならば、本発明の抵抗型酸素センサは、温度依存性が小さいので、ヒータに対する要求度が小さく、ヒータの性能は重要ではないためである。

本発明の抵抗型酸素センサは、酸素センサ装置に用いられる。この装置は、本発明の抵抗型酸素センサと電気回路部とセンサ出力などの表示部とを基本的構成要素として任意に設計することができる。図4に、この装置の電気回路の一例を示す。この図では、ヒータ部分の回路は省略

してある。図中、点線で囲んだ部分が、抵抗型酸素センサである。ガス検出部分と温度補償部分を直列に接続し、一定電圧を負荷し、ガス検出部分の電位差をセンサ出力として読み取るようにすることで酸素センサ装置を作製することができる。

- 5      本発明の抵抗型酸素センサは、例えば、空燃比を制御するための、自動車（二輪車を含む）用空燃比フィードバック制御システムに使用することができる。ここで空燃比とは、空気と燃料の比であり、酸素分圧と空燃比とは1対1の関係が成り立つ。このシステムは、本発明の抵抗型酸素センサと、エンジンに流入する空気の流量を測定する流量計と、エンジンに燃料を入れる燃料噴射器と、酸素センサや流量計からの信号を受け取り、計算を行い、燃料噴射器の燃料噴射量を制御するコントロール回路とを基本的構成要素として任意に設計することができる。
- 10

- また、本発明の抵抗型酸素センサは、例えば、燃焼機関の燃焼効率最適化のための空燃比フィードバック制御システムに使用することができる。このシステムは、本発明の抵抗型酸素センサと、燃焼機関に流入する空気の流量を測定する流量計と、燃焼機関内に入れる燃料を制御する燃料制御器と、酸素センサや流量計からの信号を受け取り、計算を行い、燃料制御器に出力信号を送る電子制御ユニットとを基本的構成要素として任意に設計することができる。
- 15

- 20      また、本発明の抵抗型酸素センサは、例えば、自動車排ガス触媒劣化検知システムに使用することができる。このシステムは、本発明の抵抗型酸素センサと、酸素センサからの信号を読み取り計算し、触媒が劣化したかどうかを判断する電子制御ユニットと、電子制御ユニットからの信号を受けとり、触媒が劣化したかどうかを示す表示部とを基本的構成要素として任意に設計することができる。
- 25

本発明は、小型で構造が簡単な抵抗型酸素センサにおいて、出力の温

度依存性を極めて小さくすることを可能とする新しい原理の温度補償部分を有する抵抗型酸素センサを提供するものである。また、本発明は、自動車排ガス浄化用触媒の劣化を検知するための自動車排ガス触媒劣化検知システムに使用される抵抗型酸素センサを提供するものである。更に、本発明は、ボイラーなどの燃焼効率最適化のための空燃比フィードバック制御システムに使われる抵抗型酸素センサを提供するものである。

ガス検出部分の抵抗を  $r_g$  とすると、 $r_g$  は次式で与えられる。

$$r_g = r_g^0 \times P^{1/n} \times \exp(E_g / kT)$$

ここで、 $r_g^0$  は温度にも酸素分圧にも依存しないガス検出部分固有の定数、 $P$  は酸素分圧、 $n$  は 4 から 6 の値、 $E_g$  はガス検出部分の活性化エネルギー、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度である。一方、温度補償部分の抵抗を  $r_n$  とすると、 $r_n = r_n^0 \times \exp(E_n / kT)$

となる。ここで、 $r_n^0$  は温度にも酸素分圧にも依存しない温度補償部分固有の定数、 $E_n$  は温度補償部分の活性化エネルギーである。

一定電圧  $V$  を図 4 のようにかけると、ガス検出部分における電位差  $V_{out}$  は、次式となる。

$$\begin{aligned} V_{out} &= r_g / (r_g + r_n) \times V \\ &= r_g^0 \times P^{1/n} \times \exp(E_g / kT) / \{ r_g^0 \times P^{1/n} \times \exp(E_g / kT) + r_n^0 \times \exp(E_n / kT) \} \times V \end{aligned}$$

ガス検出部分と温度補償部分の活性化エネルギーが等しいならば、

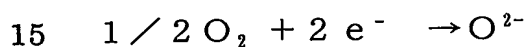
$$V_{out} = r_g^0 \times P^{1/n} / (r_g^0 \times P^{1/n} + r_n^0) \times V$$

となり、温度に依存する項は消える。つまり、センサ出力は温度に依存しない。 $E_g$  と  $E_n$  が少し異なる場合、わずかに温度依存性を示すが、

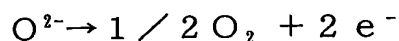
$E_g$  と  $E_n$  が一致するようにガス検出部分と温度補償部分の材料を選択すれば温度依存性の全くないセンサも可能である。

酸素イオン伝導体の一般的な特徴として、酸素イオン輸率が1である酸素分圧の範囲において、抵抗は、酸素分圧に依存しない。このことをもとに、温度補償部分として、酸素イオン伝導体を使用した。これは従来技術と全く異なる発想である。抵抗が酸素分圧に依存しない酸素分圧の範囲は、一般的に広く、例えば、Gdを添加した酸化セリウムでは1 atmから $10^{-19}$  atmであり、Caを添加した酸化ジルコニウムでは1 atmから $10^{-30}$  atmである。よって、これらの材料を温度補償部分とした場合、この範囲の酸素分圧で酸素センサとして使用可能である。また、温度補償部分は、均一な酸素イオン伝導体であり、混合物ではないので、耐久性に優れ、また、作製プロセスも簡単である。

電極は多孔質体でなければならない。酸素イオン伝導体での電荷担体は酸素イオン ( $O^{2-}$ ) である。直流である場合、負極から正極に向かって酸素イオンが流れる。このとき、負極では、電子と酸素分子から酸素イオンが生成する。



この生成した酸素イオンは酸素イオン伝導体を流れ、正極において



の反応が生じる。これらの反応は、電極・ガス・酸素イオン伝導体の三相界面で生じる。多孔質体であれば、この三相界面は多数あるため、酸素イオン伝導体を流れる酸素イオン ( $O^{2-}$ ) がいつも供給されるため、抵抗の変動はない。しかし、もし、この三相界面が非常に少ない場合、これらの反応はほとんど生じないため、電荷担体が少なくなり、結果として抵抗が増大する。つまり、長期安定性が欠如する。したがって、電極が多孔質体であることは、本発明が成立するための必要十分条件である。

次に、本発明の第2の態様について、更に詳細に説明する。

本発明の抵抗型酸素センサは、酸素ガス検出部分が酸化物半導体からなる抵抗型酸素センサにおいて、酸化物半導体が、セリウムイオンとジルコニウムイオンを含む酸化物であり、ジルコニウムイオン濃度が0.

5 5～40mol%、好ましくは5～40mol%であることを特徴とするものである。図3に、本発明の抵抗型酸素センサの構造の一例を示す。酸化物半導体からなるガス検出部分3と出力の温度依存性を抑えるための温度補償部分4が基板1上に配置され、更に、ガス検出部分と温度補償部分に電気を流すために電極2が配置される。ただし、本発明の抵抗  
10 抗型酸素センサの構造は、図3のものに限定されるものではなく、使用目的に応じて任意に設計することができる。

酸素ガス検出部分の形態としては、好適には、厚膜あるいは薄膜などが例示されるが、これらに限定されるものではない。酸素ガス検出部分の作製方法は特に限定されるものではないが、例えば、厚膜を作製する  
15 場合は、スクリーン印刷法などにより製膜する方法が例示される。更に、これを簡単に説明すると、セリウムイオンとジルコニウムイオンを含む酸化物の粉末をあらかじめ作製する。粉末の作製方法は、沈殿法、噴霧熱分解法が例示される。また、酸化セリウムと酸化ジルコニウムを混合し、1400から1700℃の高温で固相焼結させ、それを粉砕する  
20 方法も例示される。得られた粉末をピヒクルなどの有機溶媒と混合しペーストを作製する。その後、作製したペーストを基板にスクリーン印刷する。印刷されたものを400～600℃で仮焼し、1050℃から1200℃で焼成し、厚膜を得る。薄膜を作製する場合は、MOCVD法、スパッタ法、スピニング法などにより製膜する方法が例示さ  
25 れる。また、酸素ガス検出部分を作製するための原料については特に限定されず、作製後の酸素ガス検出部分がセリウムイオンとジルコニウム

イオンを含む酸化物であればよい。酸化物半導体からなる酸素ガス検出部分は、厚膜の場合、多孔質体、すなわち、非緻密体であることが好ましい。

本発明のセンサでは、酸素ガス検出部分の抵抗率を測定するために電  
5 極が必要であり、電極として、Pt、Pdなどの貴金属が例示されるが、これらに限定されるものではない。また、電極の作製方法も限定されない。

抵抗型酸素センサの温度を制御するためのヒータを有するヒータ付の抵抗型酸素センサの場合は、例えば、基板にセラミックヒータなどを取  
10 り付ける。ただし、ヒータの取り付け位置、ヒータの形状、ヒータの特性については特に限定するものではない。これにより、排ガスの温度が低い場合でも、600～1000℃の任意の温度にセンサを暖めることが可能である。

本発明の酸素センサ装置は、本発明の抵抗型酸素センサと電気回路部  
15 とセンサ出力などの表示部とを基本的構成要素とし、温度補償部分、ヒータ、一定電圧を負荷できる器具、電圧を測定できる器具を付加して、任意に設計することができる。この装置の電気回路の一例を図4に示す。この図では、ヒータ部分の回路は省略してある。点線で囲んだ部分が抵抗型酸素センサである。酸素ガス検出部分と出力の温度依存性を抑え  
20 るための温度補償部分を電気回路的に直列に接続し、一定電圧を負荷し、ガス検出部分の電位差をセンサ出力として読み取る。

本発明では、燃焼機関の空燃比を制御するための空燃比フィードバック制御システムが提供される。ここで、空燃比とは空気と燃料の比であり、酸素分圧と空燃比とは1対1の関係が成り立つ。本発明において、  
25 燃焼機関の燃焼効率最適化のための空燃比フィードバック制御システムは、例えば、本発明の抵抗型酸素センサと、燃焼機関に流入する空気の



流量を測定する流量計と、燃焼機関内に入れる燃料を制御する燃料制御器と、酸素センサや流量計からの信号を受け取り、計算を行い、燃料制御器に出力信号を送る電子制御ユニットとを基本的構成要素として任意に設計することができる。

- 5      本発明の空燃比フィードバック制御システムは、適宜の燃焼機関に適用することが可能であり、例えば、自動車用空燃比フィードバック制御システムは、例えば、本発明の抵抗型酸素センサと、エンジンに流入する空気の流量を測定する流量計と、エンジンに燃料を入れる燃料噴射器と、酸素センサや流量計からの信号を受け取り、計算を行い、燃料噴射器の燃料噴射量を制御するコントロール回路とを基本的構成要素として  
10      任意に設計することができる。

本発明において、自動車等排ガス触媒劣化検知システムは、例えば、本発明の抵抗型酸素センサと、酸素センサからの信号を読み取り計算し触媒が劣化したかどうかを判断する電子制御ユニットと、電子制御ユニットからの信号を受けとり、触媒が劣化したかどうかを示す表示部とを  
15      基本的構成要素として任意に設計することができる。この自動車等排ガス触媒劣化検知システムは、自動車及び触媒が使われている燃焼機関等に広く適用することが可能である。

本発明では、酸化物半導体である酸化セリウムからなるガス検出部分  
20      にジルコニウムイオンを添加することにより、酸素ガス検出部分の表面における表面反応が活性化したため、及び／又は、酸素空孔の拡散係数が大きくなったため、応答性が大きく改善できたものと考えられる。また、ジルコニウムイオン濃度が20mol%まではジルコニウムイオンを添加することにつれ、電子導電率が増加し、酸素ガス検出部分の抵抗率  
25      が減少する。酸化セリウムでは、電子はセリウムイオン上をホッピングしながら動いていると考えられているが、これに、ジルコニウムイ

オンを添加することにより格子定数が小さくなり、電子のホッピング距離が減少するため電子導電率が増加すると推察される。また、ジルコニウムイオン濃度を20mol%以上添加すると、逆に添加するにつれ、抵抗率が大きくなったが、これは、ジルコニウムイオンの添加量が多くなると、電子がホッピングできるセリウムイオンの濃度が減るため、あるいは、析出する正方晶の量が増加するためと推察される。

更に、ジルコニウムイオンを添加することにより出力の酸素分圧依存性が大きくなる。酸素分圧依存性が小さい原因は、電子導電率と酸素イオン導電率の差が小さいためである。ジルコニウムイオンを添加することにより、電子導電率が大きくなる結果、酸素イオン導電率との差が大きくなり、酸素センサとしての出力の酸素分圧依存性が大きくなる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、従来技術において、温度補償部分の抵抗と酸素分圧の関係を、並列の等価回路を使って計算した結果を示す。

図2は、従来技術において、温度補償部分の抵抗と酸素分圧の関係を、直列の等価回路を使って計算した結果を示す。

図3は、本発明の抵抗型酸素センサの構造を示す正面図及び側面図である。

図4は、本発明の抵抗型酸素センサの動作を示す回路図である。

図5は、本発明の抵抗型酸素センサのガス検出部分と温度補償部分の酸素分圧1、0.01atmにおける抵抗を示すグラフである。

図6は、本発明の抵抗型酸素センサの出力の1例と、従来の抵抗型酸素センサの出力を示すグラフである。

図7は、従来の抵抗型酸素センサの動作を示す回路図である。

図8は、750℃から1000℃における本発明の抵抗型酸素センサ

の出力と、従来の抵抗型酸素センサの出力とを示すグラフである。

図 9 は、温度補償部分であるイオン伝導体と接触する白金電極の断面図である。

図 10 は、ジルコニウムイオン濃度が 20 mol % の酸素ガス検出部分の厚膜の走査電子顕微鏡写真を示す。

図 11 は、ジルコニウムイオン濃度が 30 mol % の酸素ガス検出部分の厚膜の走査電子顕微鏡写真を示す。

図 12 は、ジルコニウムイオン濃度が 40 mol % の酸素ガス検出部分の厚膜の走査電子顕微鏡写真を示す。

10

発明を実施するための最良の形態

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 実施例 1

15 沈殿法により 10 mol %  $Y_2O_3$  を含む酸化セリウム複合酸化物の微粉末を得た。得られた微粉末と、有機溶媒のピヒクルとを混合したペーストを、酸化アルミニウム基板上にスクリーン印刷により印刷した。次に、これを空气中 500℃ で加熱し、引き続き、空气中 1200℃ で加熱し、7 mm × 7 mm、厚さ 20 ~ 40  $\mu$ m の温度補償部分となる厚膜を得た。

20

噴霧熱分解法により得た酸化セリウムの微粉末と、有機溶媒のピヒクルとを混合したペーストを、図 3 に示すような温度補償部分の厚膜のとなりの直列の位置にスクリーン印刷により印刷した。次に、これを空气中 500℃ で加熱し、引き続き、空气中 1200℃ で加熱し、7 mm × 7 mm、厚さ 20 ~ 40  $\mu$ m のガス検出部分となる厚膜を得た。

25

白金ペースト（田中貴金属工業株式会社製）を、図 3 に示すような位

置に塗布し、これを1200℃で加熱することにより白金電極を設けた。電子走査顕微鏡で観察したところ電極の厚さは10  $\mu\text{m}$ であり、多孔質体であった。このことから、三相界面が存在することが確認できた。酸素分圧を変えることのできる測定室に、このセンサ素子を置き、図45に示すようにDC電源と電圧計を接続した。電気炉を所定の温度に上げ、DC電源にVの電圧(10V)を印加し、ガス検出部分の電位差 $V_{ou}$ を測定した。

ガス検出部分のX線回折分析の結果、ガス検出部分は、蛍石型構造の単一相であった。また、温度補償部分のX線回折分析の結果、温度補償部分も、蛍石型構造の単一相であった。

図5に、750℃から1000℃におけるガス検出部分と温度補償部分の抵抗を示す。ガス検出部分と温度補償部分の抵抗の温度依存性は、ほぼ同じであった。ガス検出部分では、1atmにおける抵抗と0.01atmにおけるそれとは大きく異なるが、温度補償部分では、1atmにおける抵抗と0.01atmにおけるそれとはほぼ一致していた。以上のことから、ガス検出部分では、抵抗は温度と酸素分圧の両方に依存していること、温度補償部分では、抵抗は温度だけに依存していること、ガス検出部分と温度補償部分の温度依存性はほぼ同じであること、が確認できた。

図6に、本発明の抵抗型酸素センサの出力の1例と、従来の抵抗型酸素センサの出力とを合わせて示す。従来のセンサの出力は、抵抗が一定の基準抵抗を使った図7に示す動作回路により得た。従来のセンサでは、850℃における0.01atmのセンサ出力と、900℃における1atmの出力とがほぼ同じであり、出力の温度依存性が極めて大きかった。一方、本発明のセンサでは、850℃における出力と900℃におけるそれとにほとんど違いがなく、出力の温度依存性が小さいことが

わかった。

図 8 に、750℃から1000℃における本発明の抵抗型酸素センサの出力と、従来の抵抗型酸素センサの出力とを合わせて示す。この図においても、従来の抵抗型酸素センサの出力は、図 7 に示す動作回路により得た。本発明のセンサ出力は、温度依存性が少し認められるが、従来のセンサに比べると格段に温度依存性が小さいことがわかった。したがって、本発明では、ガス検出部分と温度補償部分の温度依存性を同じになるようにそれぞれの材料を選択すれば、温度依存性はもっと小さくすることが原理的に可能である。

10

## 実施例 2

図 9 に温度補償部分であるイオン伝導体と接触する白金電極の断面図を示す。この白金電極は、白金ペースト（田中貴金属工業株式会社製）をスクリーン印刷法で塗布し、150℃で乾燥後、1200℃において2 h 空气中で焼成したものである。図 9 からわかるように、膜厚は約10 μmであり、非常に多孔質であった。

15

## 実施例 3

硝酸セリウム水溶液とオキシ硝酸ジルコニウム水溶液を所定の濃度で混合し、その混合水溶液を噴霧熱分解し、微粒子からなる粉末を得た。微粒子の平均粒径は、200 から 250 nm であった。得られた粉末と有機溶媒のピヒクルとを混合したペーストを酸化アルミニウム基板上にスクリーン印刷により印刷した。次に、空气中500℃で加熱し、引き続き、空气中1200℃で加熱し、厚膜を得た。

20

スパッタ法により白金電極を設け、センサを作製した。酸素分圧を変えることのできる測定室にセンサを置き、上記白金電極間の電気抵抗率

25

を直流二端子法により測定し、センサ特性を評価した。本実施例では、直流二端子で測定したが、測定する抵抗の大きさが比較的大きいため、直流四端子法で測定した抵抗率とほぼ同じである。

1 2 0 0℃で焼成後の厚膜の組織を走査電子顕微鏡により観察した結果を図10から図12に示す。図10、11、12は、それぞれ、ジルコニウムイオン濃度が20、30、40mol%の厚膜の走査電子顕微鏡写真を示す。ジルコニウムイオン濃度20mol%まではほぼおなじ組織で、粒径が200nmであり、非常に多孔質であった。ジルコニウムイオン濃度が30、40mol%では、細かい粒子が観察された。これは、後に示す正方晶に起因すると考えられる。焼成後の厚膜のX線回折分析を行ったところ、ジルコニウムイオン濃度が、0.5から20mol%までは立方晶の単相であったが、30mol%以上では立方晶と正方晶の二相混合であった。立方晶と正方晶の(111)面のピーク角度と強度比( $I_1/I_0$ 、ここで $I_1$ は $I_0$ 、それぞれ立方晶と正方晶の(111)面のピーク強度)を表1に示す。ジルコニウムイオン濃度が0から20mol%までは、立方晶の(111)面の面角度は、単調に増加した。このことは、立方晶の格子定数が単調に減少していることを示す。ジルコニウムイオン濃度が30mol%以上では、立方晶と正方晶ともに角度は変化しないが、正方晶の強度比が添加量とともに増えた。このことは、正方晶の割合が増加していることを示す。

表1

ジルコニウムイオン濃度(mol %)	立方晶 (1 1 1)	正方晶 (1 1 1)	
	角度 (2 $\theta$ /°)	角度 (2 $\theta$ /°)	強度比 $I_t/I_c$
0	28.52		
0.5	28.56		
1	28.58		
2	28.60		
5	28.64		
10	28.78		
20	28.84		
30	28.92	29.92	0.08
40	28.92	29.92	0.19
60	28.92	29.90	1.02

次に、種々の温度における上記センサの酸素ガス検出部分の抵抗率を表 2 に示す。また、ジルコニウムイオンを添加していない試料（無添加  
5 試料：従来品）の抵抗率を  $\rho_0$  とし、規格化した抵抗率  $\rho / \rho_0$  を表 3 に示す。測定雰囲気は、酸素分圧 1 a t m であり、厚膜の大きさは、全ての試料で同じである。ジルコニウムイオンを 0.5 m o l % 添加することにより、600℃から800℃における抵抗率は、無添加の抵抗率の約50%まで減少した。20 m o l % までは、ジルコニウムイオンを  
10 添加するにつれ抵抗率は減少した。20 m o l % 以上ではジルコニウムイオンを添加するにつれ抵抗率は増加した。ジルコニウムイオンを10～30 m o l % 添加した酸素ガス検出部分の抵抗率は、無添加の抵抗率の約20%以下まで減少した。この添加濃度範囲において、800℃における抵抗率は20  $\Omega$  m 以下であった。

15

表 2

ジルコニウムイオン濃度 (mol%)	$\rho$ ( $\Omega\text{m}$ )				
	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
0	2560	530	121	28.6	7.02
0.5	1380	258	57.5	15.8	7.23
1	1040	205	53.8	17.6	6.69
2	1088	211	47.0	12.5	5.56
5	829	136	26.4	6.71	2.14
10	479	77.1	15.4	4.15	1.67
20	443	54.2	9.31	2.28	0.75
30	580	74.9	13.6	3.18	1.30
40	1130	175	31.4	7.39	2.09
50	1530	258	51.5	13.8	7.63
60	1250	335	91.9	40.0	15.3

表 3

ジルコニウムイオン濃度 (mol%)	$\rho/\rho_0$				
	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
0	1	1	1	1	1
0.5	0.536	0.486	0.472	0.551	1.029
1	0.405	0.387	0.441	0.617	0.953
2	0.424	0.398	0.386	0.437	0.793
5	0.323	0.257	0.216	0.235	0.305
10	0.187	0.145	0.126	0.145	0.237
20	0.173	0.102	0.076	0.080	0.107
30	0.226	0.141	0.112	0.111	0.185
40	0.439	0.33	0.257	0.259	0.297
50	0.595	0.486	0.423	0.481	1.086
60	0.488	0.632	0.754	1.400	2.173

- 5 種々の温度における上記センサの酸素分圧依存性を表4に示す。ここで、 $n$ は $\rho$ が $P^{1/n}$ に比例するという関係式を満たす変数であり、この値が小さいほど酸素分圧依存性が高いことを示す。5 mol %添加すると600から1000°Cの全ての温度において無添加試料より $n$ は小



さくなくなった。20から40mol%添加すると $n$ は全ての温度において4～6の範囲であった。

表 4

ジルコニウムイオン濃度 (mol%)	$n (\rho \propto P^{1/n})$				
	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
0	11.7	9.0	7.3	6.4	6.3
0.5	8.2	7.4	7.1	6.7	7.0
1	11.5	8.9	7.7	7.4	7.5
2	7.8	7.2	6.7	6.8	7.5
5	6.0	5.4	5.4	5.7	6.1
10	6.1	5.4	5.2	5.8	6.2
20	4.7	4.5	4.6	4.9	5.4
30	4.9	4.6	4.8	5.1	5.3
40	5.6	5.0	5.0	5.5	5.7
50	6.6	5.7	5.6	5.8	6.7
60	47.5	27.9	17.5	20.7	20.9

5

種々の温度における上記センサの酸素分圧を1atmから0.01atmに切り替えたときの応答時間を表5に示す。ここで、応答時間は、酸素分圧を切り替える前の抵抗率を $\rho_s$ 、切り替えた後抵抗率が安定したときの抵抗率を $\rho_\infty$ とし、酸素分圧を切り替えた後、抵抗率が0.9

10

( $\rho_s - \rho_\infty$ ) 変化するまでにかかる時間と定義した。600°Cにおいて、0.5mol%添加することにより応答時間は急激に減少し、5mol%まで添加するにつれ応答時間は減少した。5mol%以上では添加しても応答時間に変化はなく、600°Cでは約11秒、700°Cから1000°Cでは約5秒であった。この評価で使用した装置では、センサ

15

測定室のガスが入れ替わるのに必要な時間が4から6秒であるため、900°C、1000°Cでは無添加試料とジルコニウムイオンを添加した試料での応答時間の違いを検出することができなかった。したがって、温

度が 800℃、900℃においては、別の実験装置により、応答時間の評価を行った。これを、後記する実施例 3 に示す。

表 5

ジルコニウムイオン濃度 (mol%)	応答時間, $t_0$ /s				
	600℃	700℃	800℃	900℃	1000℃
0	42	16	11	7	6
0.5	22	11	9	7	5
1	17	13	10	8	7
2	14	14	8	7	6
5	10	5	5	4	4
10	10	8	7	7	7
20	11	6	6	7	6
30	11	7	6	6	6
40	12	6	5	4	4
50	9	8	7	6	7
60	13	8	9	9	6

5

以上の結果から、ジルコニウムイオン濃度が 0.5 から 40 mol% であると、応答時間、抵抗率、酸素分圧依存性が従来品（無添加の酸化セリウムを使った抵抗型酸素センサ）に比べて改善されたことが明らかとなった。また、ジルコニウムイオン濃度が 5 から 40 mol% である場合では、従来品と比べ抵抗率が小さく、応答時間が短く、酸素分圧依存性を示す因子  $n$  が 4～7 の範囲であった。更に、ジルコニウムイオン濃度が 10 から 30 mol% の場合では、応答時間は 600℃では約 11 秒、700℃から 1000℃では約 5 秒、800℃における抵抗率は 20  $\Omega$ m 以下、酸素分圧依存性を示す  $n$  が 4～6 の範囲であり、特に優れた特性を示した。

15

## 実施例 4

焼成温度を 1 1 0 0 ℃に変更した以外は実施例 3 と同様にしてセンサを作製した。厚膜の組織を走査電子顕微鏡により観察したところ、平均粒径は、実施例 3 とほぼ同じであったが、粒子と粒子のつながったところであるネックの大きさは実施例 3 と比べて小さかった。表 6 に示されるように、ジルコニウムイオン濃度が 2 0 m o l % の抵抗率は実施例 1 と比べてわずかに大きかったが、従来品よりは小さかった。酸素分圧依存性を示す  $n$  の値は 4 から 5. 6 であり、実施例 3 と同様に、無添加の従来品と比べて酸素分圧依存性は改善された。応答時間も従来品と比べて改善された。したがって、焼成温度を変えても、酸化ジルコニウム添加の効果があることが確認できた。

表 6

温度(℃)	$\rho/\Omega\text{m}$		$n \ (\rho \propto P^{1/n})$		$t_{90}/\text{s}$	
	20 mol %	0 mol %	20 mol %	0 mol %	20 mol %	0 mol %
600	666	5260	5.65	12.05	8.5	14.0
700	82.9	706	4.63	9.35	7.0	7.0
800	14.9	153	4.59	7.19	6.0	7.0
900	3.66	38.9	4.83	6.37	6.0	6.5
1000	1.17	11.1	5.35	5.88	6.0	7.0

## 15 実施例 5

実施例 3 で使用したジルコニウムイオン濃度が 2 0 m o l % の酸素センサと、ジルコニウムが無添加の酸素センサについて、高速応答評価装置により、応答時間を調べた。この高速応答評価装置は、センサ測定室の全圧を高速に変えることが可能であり、測定室の雰囲気として空気を使えば、全圧の 0. 2 1 倍が酸素分圧であり、酸素分圧を高速に変化させることができる装置である。また、酸素分圧が変化するのに必要な時

間は 20 ms 以下であり、非常に高速に酸素分圧を変化することが可能である。この実験例では、測定室の雰囲気を空気とし、全圧を 3 atm から 1 atm に変化させ、次に、1 atm から 3 atm に変えた。すなわち、酸素分圧の変化では、0.6 atm から 0.2 atm、また、0.2 atm から 0.6 atm への変化であった。800℃、900℃において、センサの応答時間（実施例 3 と同じ定義）を評価した。その結果を表 7 に示す。いずれの温度においても、また、いずれの酸素分圧の変化においても、ジルコニウムイオンを添加したセンサの応答時間は、無添加のセンサよりも短く、800℃、900℃においても、ジルコニウムイオンを添加することにより応答時間は大きく改善された。

表 7

温度	応答時間 ( $t_0$ /ms)			
	ジルコニウムイオン濃度 : 0mol%		ジルコニウムイオン濃度 : 20mol%	
	0.6atm→0.2atm	0.2atm→0.6atm	0.6atm→0.2atm	0.2atm→0.6atm
800℃	178	124	132	80
900℃	37	22	29	13

## 15 産業上の利用可能性

以上詳述したように、本発明は、抵抗型酸素センサとそれを使った酸素センサ装置及び空燃比制御システムに係るものであり、本発明により、以下のような効果が奏される。

(1) 従来の抵抗型酸素センサでは、温度依存性が極めて大きく、センサの温度を非常に精度よく制御しなければならなかったが、本発明のセンサでは、多少温度がずれてもセンサ出力にほとんど影響がないため、温度制御に対する要求度が緩和されるという効果がある。

(2) 温度補償部分が混合物でなく単一相のものであるので作製プロセ

スが簡単であり、ガラスシールなどを使用しないので熱衝撃などに強く耐久性がある。

(3) 広い酸素分圧範囲で酸素センサとして使用可能である。

5 (4) 酸化セリウムは、添加する金属イオンによって、酸化物半導体（電子導電体）になったり、酸素イオン導電体になったりする。したがって、本発明では、ガス検出部分と温度補償部分を酸化セリウムが主成分の材料にすることが可能である。

10 (5) 酸化セリウムは、腐食性ガスに対して耐久性があるため、本発明は、酸化セリウムを主成分として使った場合、特に長期安定性に優れた抵抗型酸素センサが得られる。

また、本発明は、酸素ガス検出部分が酸化物半導体からなる抵抗型酸素センサにおいて、酸化物半導体が、セリウムイオンとジルコニウムイオンを含む酸化物であり、かつ、ジルコニウムイオン濃度が、0.5～40mol%であることを特徴とするものであり、本発明により、以下  
15 のような効果が奏される。

(6) 改善された性能を有する抵抗型酸素センサを提供できる。

(7) 上記センサの応答時間を顕著に短縮することができる。

(8) 併せて、酸素ガス検出部分の抵抗率を小さくでき、かつ、酸素分圧依存性を大きくすることができる。

20 (9) 上記センサを含む酸素センサ装置及び空燃比制御システムを提供できる。

## 請求の範囲

1. 温度依存性を抑えた抵抗型酸素センサであって、

(1) 温度及び雰囲気ガスの酸素分圧に応じて抵抗値が変化する酸化物  
5 半導体からなるガス検出部分と、抵抗値の酸素分圧依存性を抑えた導体  
からなる温度補償部分とを直列に接続する、

(2) 前記温度補償部分を酸素イオン伝導体で構成する、及び

(3) 前記温度補償部分と電氣的に接触するための電極が雰囲気ガスに  
面していて、かつ多孔質体である、

10 ことを特徴とする抵抗型酸素センサ。

2. 前記温度補償部分として、その温度依存性がガス検出部分  
のそれと類似であるものを用いることを特徴とする、請求項1記載の抵  
抗型酸素センサ。

15 3. 前記温度補償部分として、その温度依存性がガス検出部分  
のそれと同じであるものを用いることを特徴とする、請求項1記載の抵  
抗型酸素センサ。

4. 前記ガス検出部分である酸化物半導体が、酸化セリウム又  
は酸化セリウムを主成分とする複合酸化物である、請求項1記載の抵抗  
20 型酸素センサ。

5. 前記温度補償部分である酸素イオン伝導体が、酸化セリウ  
ムを主成分とする複合酸化物である、請求項1記載の抵抗型酸素センサ  
。

6. ヒータを有することを特徴とする、請求項1から5のいづ  
25 れかに記載の抵抗型酸素センサ。

7. 請求項1から6のいずれかに記載の抵抗型酸素センサを構

成要素として含むことを特徴とする酸素センサ装置。

8. 一定電圧を負荷できる手段と、電圧を測定できる手段を有する、請求項7記載の酸素センサ装置。

9. 請求項1から6のいずれかに記載の抵抗型酸素センサを構成要素として含むことを特徴とする燃焼機関の空燃比を制御するための空燃比フィードバック制御システム。

10. 自動車用の空燃比を制御する、請求項9記載の空燃比フィードバック制御システム。

11. 請求項1から6のいずれかに記載の抵抗型酸素センサを構成要素として含むことを特徴とする自動車排ガス触媒劣化検知システム。

12. 酸化物半導体からなる酸素ガス検出部分と基板を構成要素として含む抵抗型酸素センサであって、酸化物半導体が、セリウムイオンとジルコニウムイオンを含む酸化物であり、かつ、セリウムイオンとジルコニウムイオンの物質量の和に対するジルコニウムイオンの物質量の割合が0.5～40mol%であることを特徴とする抵抗型酸素センサ。

13. セリウムイオンとジルコニウムイオンの物質量の和に対するジルコニウムイオンの物質量の割合が5～40mol%であることを特徴とする請求項12に記載の抵抗型酸素センサ。

14. 800℃における抵抗率が20Ωm以下であり、かつ、600℃から900℃において抵抗率 $\rho$ が酸素分圧Pの $1/n$ 乗に比例するという関係式 $\rho \propto P^{1/n}$ におけるnが、4から5.5であることを特徴とする請求項12又は13に記載の抵抗型酸素センサ。

15. 酸化物半導体からなる酸素ガス検出部分が多孔質な厚膜であることを特徴とする請求項12から14のいずれかに記載の抵抗型

酸素センサ。

16. 酸素ガス検出部分と電気回路的に直列に接続された、出力の温度依存性を抑えるための温度補償部分を有する請求項12から15のいずれかに記載の抵抗型酸素センサ。

5 17. 抵抗型酸素センサの温度を制御するためのヒータを有する請求項12から16のいずれかに記載の抵抗型酸素センサ。

18. 請求項12から17のいずれかに記載の抵抗型酸素センサを構成要素として含むことを特徴とする酸素センサ装置。

10 19. 一定電圧を負荷できる器具と電圧を測定できる器具を有する請求項18に記載の酸素センサ装置。

20. 請求項12から17のいずれかに記載の抵抗型酸素センサを構成要素として含むことを特徴とする燃焼機関の空燃比を制御するための空燃比フィードバック制御システム。

15 21. 燃焼機関が、自動車用燃焼機関である請求項20に記載の空燃比フィードバック制御システム。

22. 請求項12から17のいずれかに記載の抵抗型酸素センサを含むことを特徴とする自動車等排ガス触媒劣化検知システム。



1 / 1 2

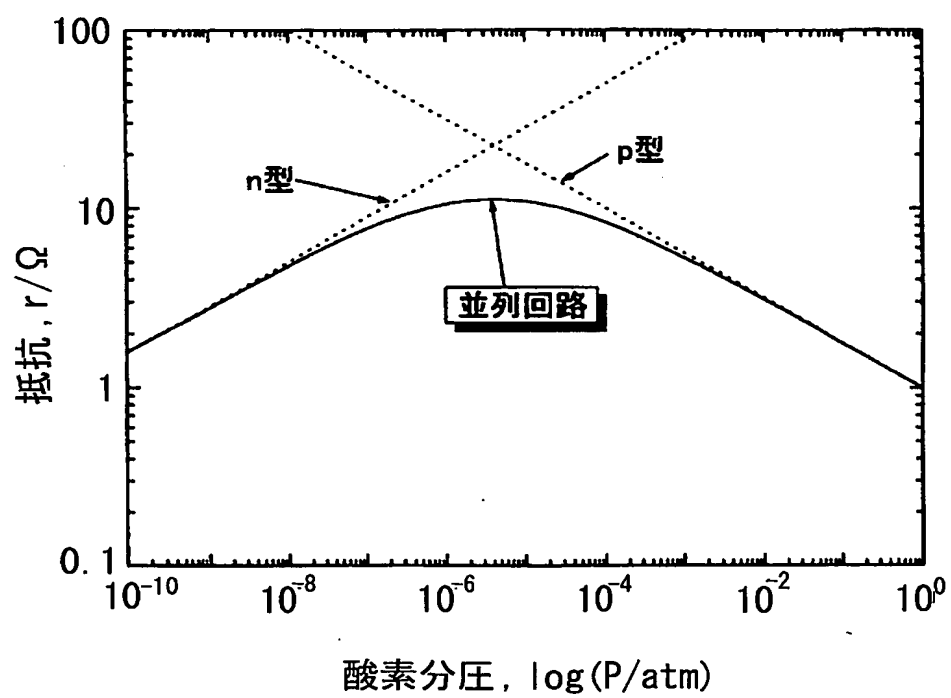


図 1

2 / 12

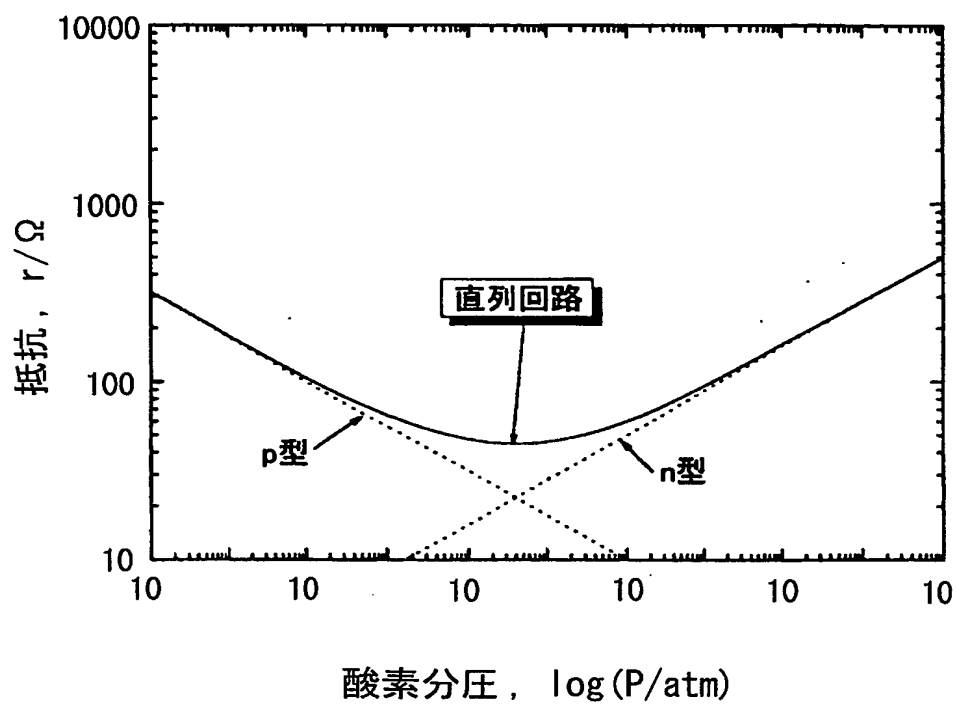
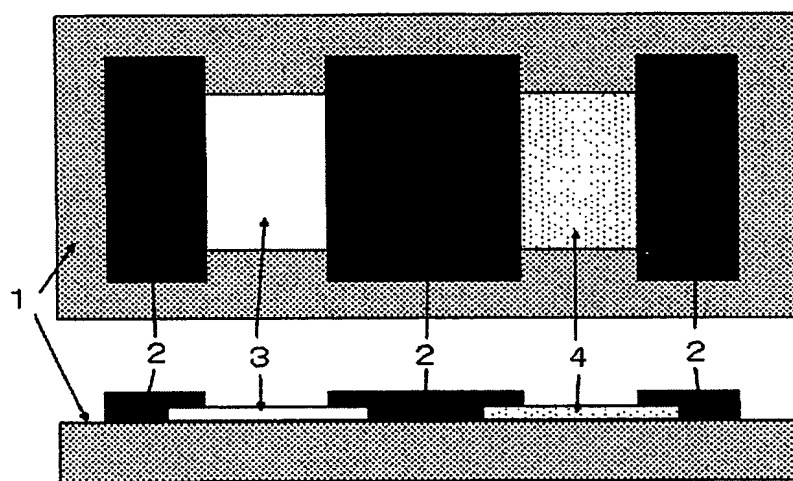


图 2

3 / 1 2



- 1... 基板
- 2... 電極
- 3... ガス検出部分 (酸化物半導体)
- 4... 温度補償部分 (酸素イオン伝導体)

図 3

4 / 1 2

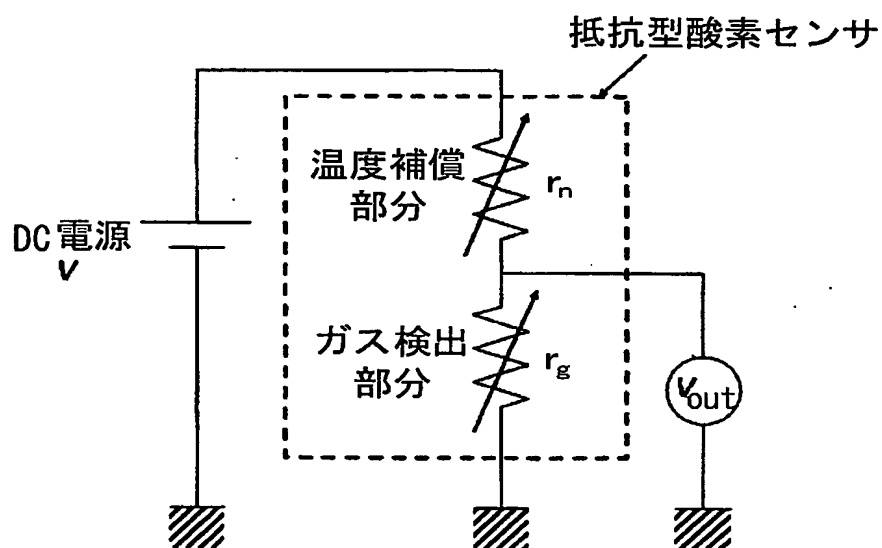


図 4

5 / 1 2

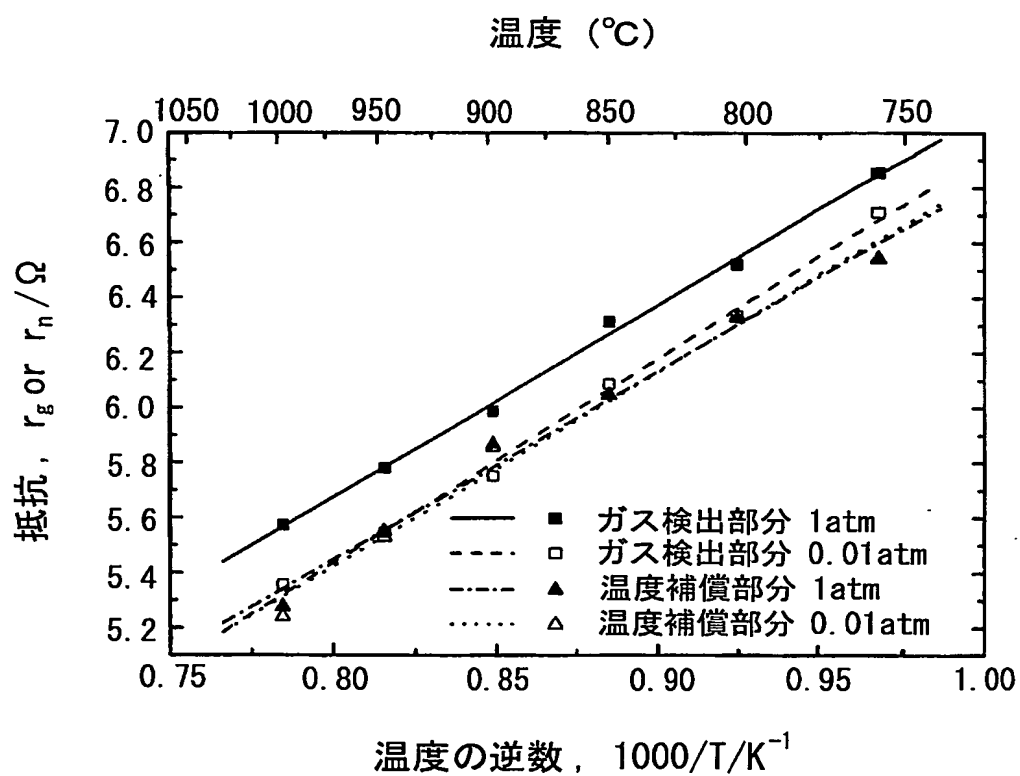


図 5

6 / 12

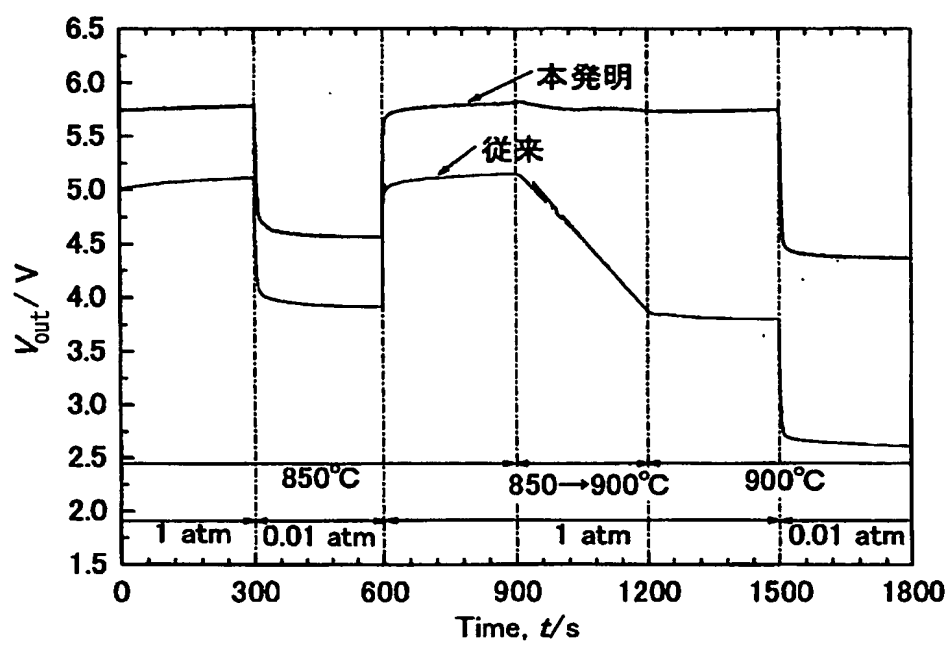


図 6

7 / 1 2

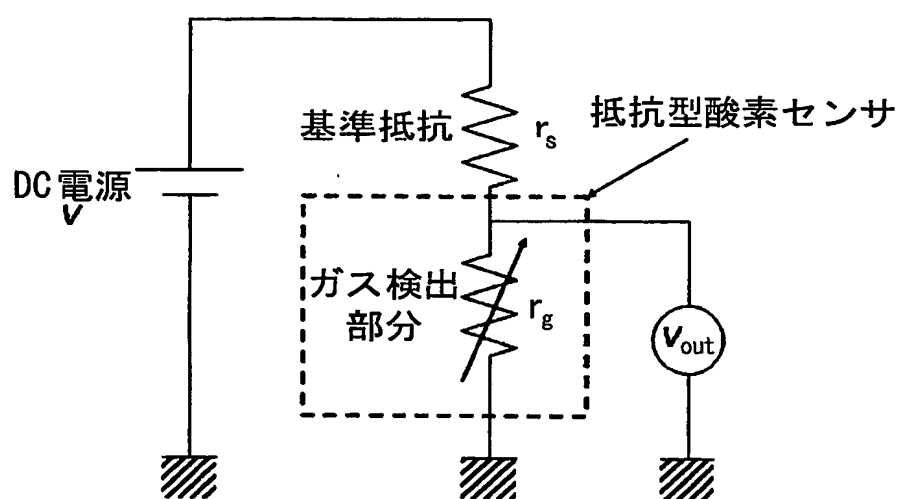


図 7

8 / 12

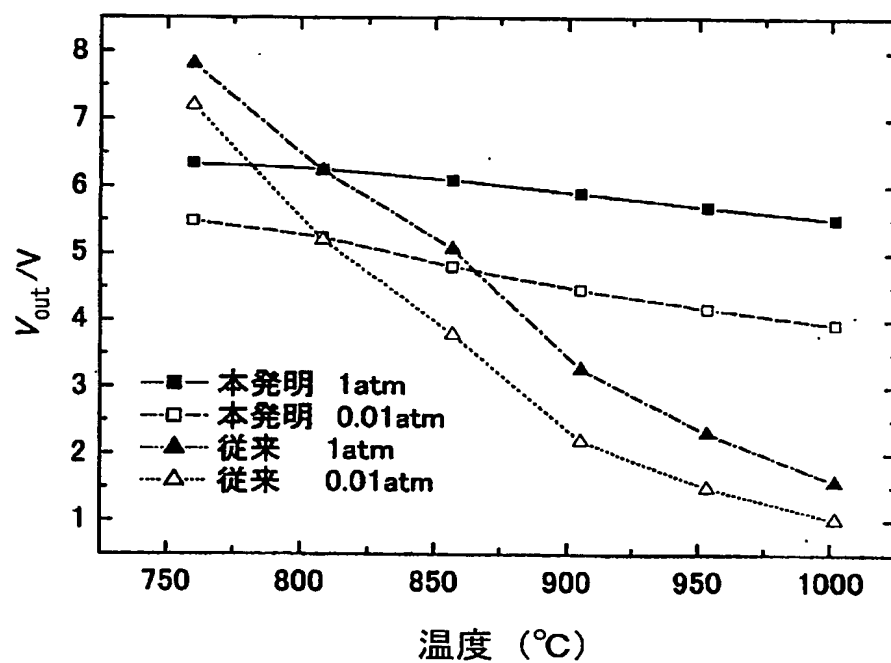


図 8



9 / 1 2

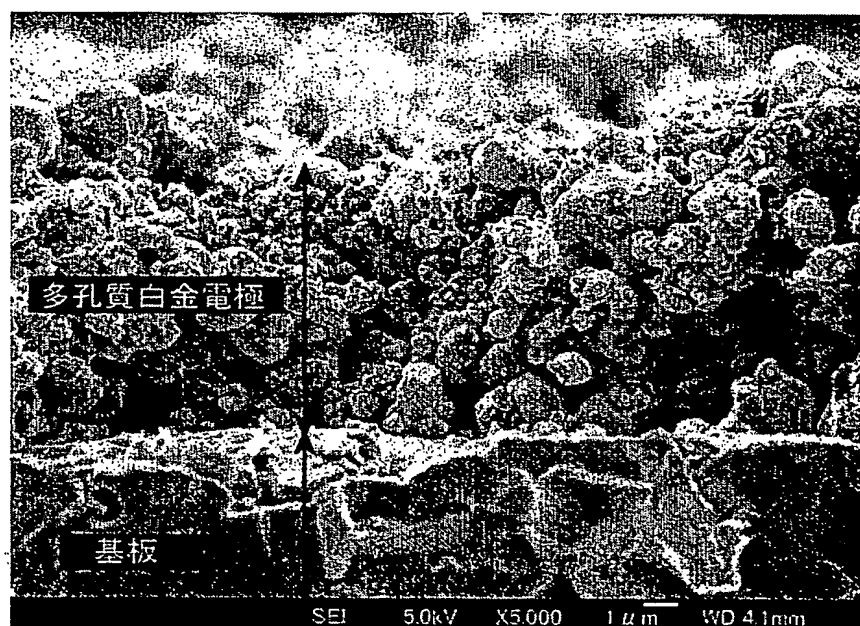


図 9

10/12

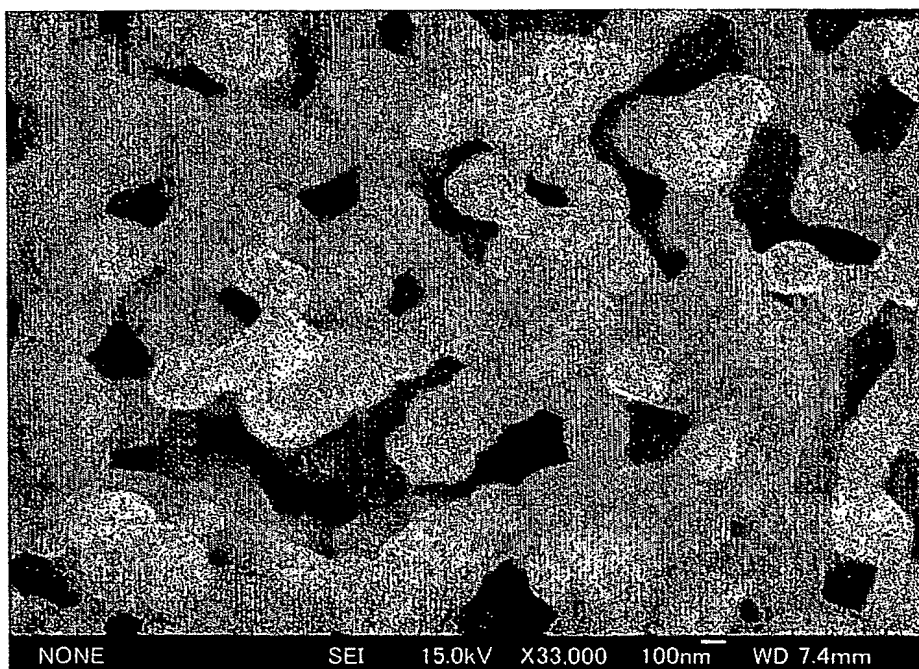


図 10

11/12

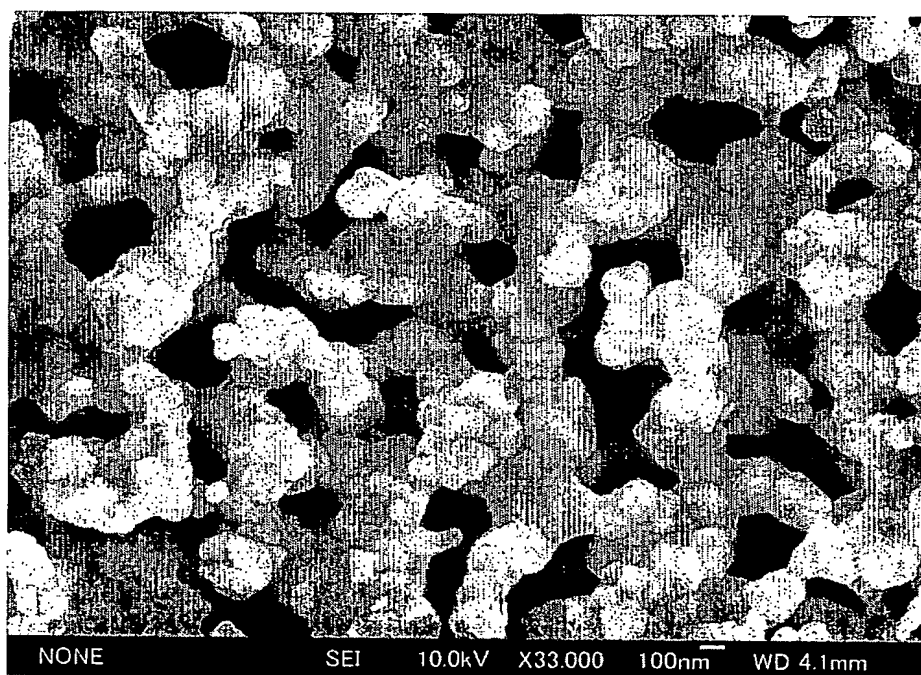


図 1 1

1 2 / 1 2

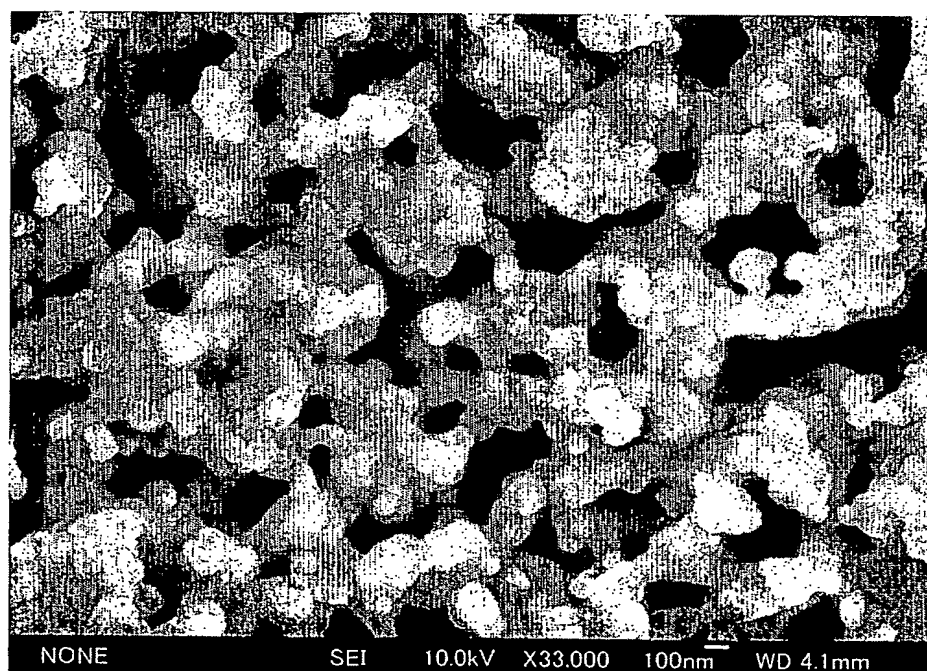


図 1 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PC P03/08052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> G01N27/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G12N27/12, G01N27/41-27/419

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-103760 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 30 April, 1991 (30.04.91), Full text; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1-11
A	JP 58-24850 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 14 February, 1983 (14.02.83), Full text; Figs. 1 to 37 & US 4500412 A1	1-11
A	JP 58-92946 A (Nippon Soken, Inc.), 02 June, 1983 (02.06.83), Full text; Figs. 1 to 11 & US 4453397 A1	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
04 September, 2003 (04.09.03)

Date of mailing of the international search report  
24 September, 2003 (24.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PC P03/08052

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-222026 A (Toyota Motor Corp.), 12 August, 1994 (12.08.94), Full text; Figs. 1 to 11 (Family: none)	1-11
X	JP 61-93944 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 12 May, 1986 (12.05.86), Claims 1 to 5; Figs. 1 to 10 & DE 3569036 D & EP 182485 A1 & US 4958514 A1	12,13,17,18
E,X	JP 2003-149189 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 21 May, 2003 (21.05.03), Full text; Figs. 1 to 7 (Family: none)	12-18
A	JP 59-27253 A (Shinyei Kabushiki Kaisha), 13 February, 1984 (13.02.84), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none)	1-18
A	JP 3-267517 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 28 November, 1991 (28.11.91), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none)	1-18
A	JP 10-505164 A (Siemens AG.), 19 May, 1998 (19.05.98), Full text; Figs. 1 to 11 & DE 59502915 C & WO 96/8712 A1 & DE 4432729 C & EP 781408 A & AT 168776 E & ES 2119467 T & US 5824271 A1 & DK 781408 T	1-11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G01N27/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G01N27/12、G01N27/41-27/419

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3-103760 A(日本特殊陶業株式会社) 1991. 04. 30 全文、第1-6図 (ファミリー無し)	1-11
A	JP 58-24850 A(株式会社豊田中央研究所) 1983. 02. 14 全文、第1-37図 & US 4500412 A1	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 09. 03

国際調査報告の発送日

24.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

黒田 浩一

2J

9218

電話番号 03-3581-1101 内線 3251

C (続き) . 関連すると認められる文		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 58-92946 A(株式会社日本自動車部品総合研究所) 1983. 06. 02 全文、第1-11図 & US 4453397 A1	1-11
A	JP 6-222026 A(トヨタ自動車株式会社) 1994. 08. 12 全文、第1-11図 (ファミリー無し)	1-11
X	JP 61-93944 A(日本特殊陶業株式会社) 1986. 05. 12 特許請求の範囲1-5、第1-10図 & DE 3569036 D & EP 182485 A1 & US 4958514 A1	12、13、17、 18
E, X	JP 2003-149189 A(独立行政法人産業技術総合研究所) 2003. 05. 21 全文、第1-7図 (ファミリー無し)	12-18
A	JP 59-27253 A(神栄株式会社) 1984. 02. 13 全文、第1-8図 (ファミリー無し)	1-18
A	JP 3-267517 A(日本特殊陶業株式会社) 1991. 11. 28 全文、第1-8図 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 10-505164 A(シーメンス アクチエンゲゼルシャフト) 1998. 05. 19 全文、第1-11図 & DE 59502915 C & WO 96/8712 A1 & DE 4432729 C & EP 781408 A & AT 168776 E & ES 2119467 T & US 5824271 A1 & DK 781408 T	1-11



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**